

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Off nlegungsschrift
①0 DE 195 33 269 A 1

②1 Aktenzeichen: 195 33 269.5
②2 Anmeldetag: 8. 9. 95
④3 Offenlegungstag: 13. 3. 97

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 F 2/10
C 08 B 37/16
// C09D 7/02, 157/00,
B01F 17/52, C08F
220/10, 210/00,
216/16, 212/08,
236/04, 236/20,
220/04, 222/02,
220/52, D21H 21/16,
17/34, C09J 157/00,
C14C 9/00, A61K
7/48, C11D 3/37

DE 195 33 269 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Schornick, Gunnar, Dr., 67271 Neuleiningen, DE;
Kistenmacher, Axel, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE;
Ritter, Helmut, Prof. Dr., 42111 Wuppertal, DE;
Jeromin, Julia, 42119 Wuppertal, DE; Noll, Olaf,
42857 Remscheid, DE; Born, Markus, 58339
Breckelfeld, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten in wäßrigem Medium

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus wasserunlöslichen Monomeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in Wasser als Verdünnungsmittel, wobei man die wasserunlöslichen Monomeren in Form von Komplexen aus

(a) Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und

(b) wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis (a) : (b) von 1 : 2 bis 10 : 1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Monomeren (b), an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen polymerisiert.

DE 195 33 269 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 97 602 071/232

8/25

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus wasserunlöslichen Monomeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in einem Verdünnungsmittel.

Die radikalische Polymerisation von Monomeren in wäßrigen Lösungen ist von besonderem technischen Interesse. Voraussetzung für eine Lösungspolymerisation der Monomeren ist jedoch, daß sich die Monomeren in dem jeweils eingesetzten Lösemittel auch lösen. So ist es beispielsweise nicht möglich, unpolare Monomere nach Art einer Lösungspolymerisation in Wasser zu polymerisieren. Wasserlösliche Monomere, wie Acrylsäure oder Maleinsäure, werden industriell nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation in Wasser hergestellt. Die Copolymerisation von beispielsweise Acrylsäure mit wasserunlöslichen Monomeren ist daher in wäßrigem Medium nicht möglich.

Nach dem Verfahren der Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisation werden ebenfalls wasserlösliche Monomere radikalisch polymerisiert. Diese Methode versagt allerdings auch dann, wenn größere Mengen an wasserunlöslichen Comonomeren in das Copolymerisat eingebaut werden sollen, weil die wasserlöslichen Monomeren in der wäßrigen Phase und die wasserunlöslichen Monomeren in der Ölphase polymerisieren, so daß praktisch keine Copolymerisation eintritt.

Auch bei der Massepolymerisation von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomeren ist es notwendig, daß die unterschiedlichen Monomeren miteinander verträglich sind, um einheitliche Polymerisate zu erhalten. Dies ist bei Comonomeren mit stark unterschiedlicher Polarität jedoch nicht gewährleistet. Auch bei anderen Polymerisationstechniken wie der Fällungspolymerisation, ist die Unverträglichkeit von wasserunlöslichen Monomeren mit den wäßrigen Medien oftmals ein entscheidender Nachteil.

Aus dem Stand der Technik ist außerdem bekannt, daß Cyclodextrine als organische Wirt-Moleküle dienen können und in der Lage sind, ein oder zwei Gastmoleküle unter Ausbildung supramolekularer Strukturen aufzunehmen, vgl. W. Saenger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 344 und G. Wenz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 803—822. So sind beispielsweise kristalline Komplexe aus Ethylen und Cyclodextrin bekannt.

Aus J. Macromol.Sci.-Chem., A13, 87—109 (1979) sind Einschlußverbindungen von Polymeren bekannt, die durch radikalische Polymerisation von Monomeren in einer β -Cyclodextrinmatrix in Dimethylformamidlösung hergestellt werden. Als Monomere werden Vinylidenchlorid, Methylacrylat, Styrol und Methacrylnitril genannt.

Aus der DE-A-40 09 621 sind schnellabbindende Klebstoffzusammensetzungen auf Basis von α -Cyanacrylaten bekannt, die in α -Cyanacrylaten zumindest partiell lösliche Derivate von Cyclodextrinen enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus wasserunlöslichen Monomeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in einem Verdünnungsmittel zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, wenn man die Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und die wasserunlöslichen Monomeren in Form von Komplexen aus

(a) Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und

(b) wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren

im Molverhältnis (a):(b) von 1:2 bis 10:1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Monomeren (b), an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen polymerisiert.

Als Cyclodextrine kommen die in den oben genannten Literaturstellen beschriebenen α -, β -, γ - und δ -Cyclodextrine in Betracht. Sie werden beispielsweise durch enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen und bestehen aus 6 bis 9 D-Glucoseeinheiten, die über eine α -1,4-glycosidische Bindung miteinander verknüpft sind. α -Cyclodextrin besteht aus 6 Glucosemolekülen. Unter Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen sollen Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit reaktiven Verbindungen verstanden werden, z. B. Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Styroloxid, Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylierungsmitteln, z. B. C_1 - bis C_{22} -Alkylhalogeniden, z. B. Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Ethylbromid, Butylbromid, Benzylchlorid, Laurylchlorid, Stearylchlorid oder Behenylchlorid und Dimethylsulfat. Eine weitere Modifizierung von Cyclodextrin ist auch durch Umsetzung mit Chloressigsäure möglich. Derivate von Cyclodextrinen, die Cyclodextrinstrukturen enthalten, sind auch durch enzymatische Verknüpfung mit Maltose-Oligomeren erhältlich. Beispiele für Umsetzungsprodukte der oben angegebenen Art sind Dimethyl- β -cyclodextrin, Hydroxypropyl- β -cyclodextrin und Sulfonatopropylhydroxypropyl- β -cyclodextrin. Von den Verbindungen der Gruppe (a) verwendet man vorzugsweise α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin und/oder 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin.

Zu den Verbindungen der Gruppe (b) zählen wasserunlösliche oder höchstens bis zu 20 g/l in Wasser bei 20°C lösliche ethylenisch ungesättigte Monomere. Beispiele für solche Verbindungen sind C_2 - bis C_{40} -Alkylester der Acrylsäure oder C_1 - bis C_{40} -Alkylester der Methacrylsäure, wie Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, Pentylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylacrylat, Decylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Palmitylacrylat, Palmitylmethacrylat, Octadecylacrylat, Octadecylmethacrylat, Phenoxylethylacrylat, Phenoxylethylmethacrylat, Phenylacrylat und Phenylmethacrylat.

Weitere Monomere der Gruppe (b) sind α -Olefine mit 2 bis 30 C-Atomen sowie Polyisobutylene mit 3 bis 50,

vorzugsweise 15 bis 35 Isobuten-Einheiten. Beispiele für α -Olefine sind Ethylen, Propylen, n-Buten, Isobuten, Penten-1, Cyclopenten, Hexen-1, Cyclohexen, Octen-1, Diisobutyl- (2,4,4-Trimethyl-1-penten gegebenenfalls in Mischung mit 2,4,4-Trimethyl-2-penten), Decen-1, Dodecen-1, Octadecen-1, C_{12}/C_{14} -Olefine, C_{20}/C_{24} -Olefine, Styrol, α -Methylstyrol, Polypropylene mit endständiger Vinyl- bzw. Vinylidengruppe mit 3 bis 100 Propyleneinheiten, Oligohexen oder Oligooctadecen.

Eine weitere Klasse von Monomeren der Gruppe (b) sind N-Alkylsubstituierte Acrylamide und Methacrylamide, wie N-tert.-Butylacrylamid, N-Hexylmethacrylamid, N-Octylacrylamid, N-Nonylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, N-Hexadecylmethacrylamid, N-Methacrylamidocaprinsäure, N-Methacrylamidoundecansäure, N,N-Dibutylacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid und N-Hydroxyethylmethacrylamid.

Andere Monomere der Gruppe (b) sind Vinylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl-amino)ethylvinylether, Methylglykolvinylother sowie die entsprechenden Allylether wie Allylmethylether, Allylethylether, Allyl-n-propylether, Allylisobutylether und Allyl-2-ethylhexylether. Außerdem eignen sich als Verbindungen der Gruppe (b) die wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l in Wasser löslichen Ester der Maleinsäure und Fumarsäure, die sich von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten, beispielsweise Maleinsäuremono-n-butylester, Maleinsäuredibutylester, Maleinsäuredidodecylester, Maleinsäuremonooctadecylester und Maleinsäuredioctadecylester. Außerdem eignen sich Vinylester von gesättigten C_3 - bis C_{40} -Carbonsäuren wie Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinylpalmitat, Vinylstearat und Vinyllaurat. Andere Monomere der Gruppe (b) sind Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Isopren und Butadien.

Die oben genannte Monomeren der Gruppe (b) können allein oder in Mischung zur Herstellung der Komplexe oder bei der Polymerisation eingesetzt werden. Bevorzugt als Monomere (b) in Betracht kommende Verbindungen sind C_2 - bis C_{30} -Alkylester der Acrylsäure, C_1 - bis C_{30} -Alkylester der Methacrylsäure, C_2 - bis C_{30} - α -Olefine, C_1 - bis C_{20} -Alkylvinylether, Styrol, Butadien, Isopren oder deren Mischungen. Besonders bevorzugte Monomere (b) sind Methylmethacrylat, Butylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Isobuten, Hexen-1, Diisobuten, Dodecen-1, Octadecen-1, Polyisobutene mit 15 bis 35 Isobuten-Einheiten, Styrol, Methylvinylether, Ethylvinylether, Octadecylvinylether oder deren Mischungen.

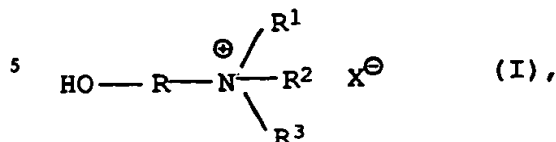
Als Monomere (b) eignen sich außerdem vernetzend wirkende Monomere, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Solche Verbindungen werden meistens in relativ geringer Menge zusammen mit wasserlöslichen Monomeren verwendet, um wasserquellbare Polymerisate herzustellen. Solche Copolymerisate haben beispielsweise Bedeutung als wasserabsorbierende Polymere. Das Problem hierbei ist, daß man hierfür meistens wasserlösliche Vernetzer verwenden mußte, um einheitliche Polymerisate herzustellen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, auch sehr schwer in Wasser lösliche bzw. wasserunlösliche Vernetzer homogen in das entstehende vernetzte Copolymerisat mit einem überwiegenden Anteil an wasserlöslichen Monomeren einzupolymerisieren. Geeignete Vernetzer der Komponente (b) sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylphthalat, Allylvinylether und/oder Diallylfumarat. Die wasserunlöslichen Vernetzer können allein zu Homopolymerisaten oder zusammen mit wasserlöslichen Monomeren zu Copolymerisaten polymerisiert werden. Falls Vernetzer bei der Copolymerisation von wasserlöslichen Monomeren verwendet werden, beträgt die Menge an Vernetzer, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Mengen an Monomeren, 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%.

Nach den aus dem oben genannten Stand der Technik bekannten Methoden werden Komplexe aus (a) und (b) hergestellt. So kann man beispielsweise ein Cyclodextrin und/oder eine Cyclodextrinstruktur enthaltende Verbindung und mindestens ein Monomer (b) gemeinsam in einem Lösemittel lösen und die Lösung gegebenenfalls erwärmen. Nach dem Entfernen des Lösemittels verbleibt ein kristalliner Komplex. Ein Molekül der Verbindungen (a) kann bis zu zwei Moleküle der Monomeren (b) komplexartig gebunden enthalten. Diese Komplexe werden in der Literatur als Wirt/Gast-Komplexe bezeichnet. Die Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen enthalten dabei in ihren Hohlräumen das wasserunlösliche Monomer der Gruppe (b).

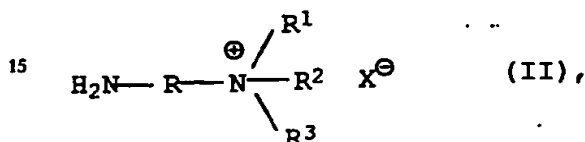
Die Komplexe aus den Verbindungen der Gruppen (a) und (b) können beispielsweise auch dadurch hergestellt werden, daß man die einzelnen Komponenten (a) und (b) in ein Lösemittel einträgt, das beispielsweise nur die Cyclodextrine und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen löst, nicht dagegen die wasserunlöslichen Monomeren. Durch Erwärmen, Rühren, Ultraschallbehandlung oder anderweitige mechanische oder thermische Maßnahmen kann der Vorgang der Bildung der Wirt/Gast-Komplexe beschleunigt werden. Eine Bildung der Komplexe aus den Verbindungen (a) und (b) ist auch in einem solchen Lösemittel möglich, das nur die Monomeren (b) löst, nicht jedoch die Cyclodextrine. Die Komplexe können auch in Abwesenheit von Löse- und Verdünnungsmittel gebildet werden, wenn die Cyclodextrine und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen in genügend feiner Verteilung vorliegen und mit den Monomeren (b) in Kontakt gebracht werden. Außerdem ist es möglich, die Monomeren (b) zu verdampfen und über die Gasphase auf die Cyclodextrine einwirken zu lassen. Eine solche Arbeitsweise ist beispielsweise bei der Herstellung von Komplexen aus Cyclodextrinen und niedrig siedenden Monomeren (b) besonders bevorzugt. So kann man beispielsweise Ethylen, Propylen oder Isobuten über fein verteilte Cyclodextrine leiten. Die Bildung der Komplexe kann bei Normaldruck, unter vermindertem Druck oder auch unter erhöhtem Druck vorgenommen werden. Das Molverhältnis der Komponenten (a) : (b) beträgt 1 : 2 bis 10 : 1 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1 : 1 bis 5 : 1.

Die hydrophoben Monomeren (b) können alleine oder in Mischung untereinander radikalisch polymerisiert werden. Außerdem ist es möglich, mindestens eine Klasse von Monomeren (b) mit wasserlöslichen Monomeren der Copolymerisation zu unterwerfen. Geeignete wasserlösliche Monomere, die im Folgenden als Monomere der Gruppe (c) bezeichnet werden, sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren,

deren Amide und Ester mit Aminoalkoholen der Formel



10 in der R = C₂- bis C₅-Alkylen, R¹, R², R³ = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇ und X[⊖] ein Anion bedeutet. Geeignet sind außerdem Amide, die sich von Aminen der Formel



20 ableiten. Die Substituenten in Formel II und X[⊖] haben die gleiche Bedeutung wie in Formel I.

Bei diesen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat. Die basischen Acrylate und Methacrylate bzw. basischen Amide, die sich von den Verbindungen der Formel II ableiten, werden in Form der Salze mit starken Mineralsäuren, Sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder in quaternisierter Form eingesetzt. Das Anion X[⊖] für die Verbindungen der Formel I ist der Säurerest der Mineralsäuren bzw. der Carbonsäuren oder Methosulfat, Ethosulfat oder Halogenid aus einem Quaternisierungsmittel.

Weitere wasserlösliche Monomere der Gruppe (c) sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder Alkali- bzw. Ammoniumsalze der Vinylsulfonsäure. Die anderen Säuren können ebenfalls entweder in nicht neutralisierter Form oder in partiell bzw. bis zu 100% neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Als wasserlösliche Monomere der Gruppe (c) eignen sich auch Diallylammmoniumverbindungen, wie Dimethyldiallylammmoniumchlorid, Diethyldiallylammmoniumchlorid oder Diallylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazoliumverbindungen, wie Salze oder Quaternisierungsprodukte von N-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-n-propylimidazolin, die ebenfalls in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Bevorzugte Monomere der Gruppe (c) sind monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, N-Vinylformamid, Dimethylaminoethyl(meth)acrylate, Alkali- oder Ammoniumsalze der genannten Säuregruppen enthaltenden Monomeren oder Mischungen der Monomeren untereinander. Von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung ist der Einsatz von Acrylsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure oder deren Alkalisalze bei der Herstellung von hydrophob modifizierten wasserlöslichen Copolymerisaten.

Um vernetzte Polymerisate herzustellen, die beispielsweise als Superabsorber oder Verdickungsmittel für wäßrige Systeme verwendet werden, polymerisiert man mindestens ein Monomer der Gruppe (c), beispielsweise Acrylsäure, mit mindestens einem Komplex aus Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und mindestens einer Klasse von vernetzend wirkenden Monomeren, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen und in Wasser unlöslich sind. Die Herstellung der vernetzten Polymerisate kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Vernetzern erfolgen, die in Wasser löslich sind und ebenfalls über mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül verfügen. Solche Monomere sind beispielsweise N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 8500 ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Trimethylolpropan-diallylether, Pentaerythrit-triallylether und/oder N,N'-Divinylethylenharnstoff. Die wasserlöslichen Vernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Copolymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren, verwendet.

Die Polymerisation der wasserunlöslichen Monomeren und gegebenenfalls der wasserlöslichen Monomeren erfolgt nach Art einer Lösungs- oder Fällungspolymerisation in einem wäßrigen Medium, vorzugsweise in Wasser. Unter wäßrigem Medium sollen im vorliegenden Zusammenhang Mischungen aus Wasser und damit mischbaren organischen Flüssigkeiten verstanden werden. Mit Wasser mischbare organische Flüssigkeiten sind beispielsweise Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, alkoxylierte C₁- bis C₂₀-Alkohole, Essigsäureester von Glykolen und Polyglykolen, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und Butanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder auch Mischungen der genannten Lösemittel. Falls die Polymerisation in Mischungen aus Wasser und mit Wasser mischbaren Lösemitteln erfolgt, so beträgt der Anteil an mit Wasser mischbaren Lösemitteln in der Mischung bis

zu 45 Gew.-%. Vorzugsweise wird die Polymerisation jedoch in Wasser durchgeführt.

Die Lösungs- bzw. Fällungspolymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise unter Sauerstoffausschluß bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 200, vorzugsweise 35 bis 140°C. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise dosiert man zumindest einen Teil der Monomeren, Initiatoren und gegebenenfalls Regler während der Polymerisation gleichmäßig in das Reaktionsgefäß zu. Die Monomeren und der Polymerisationsinitiator können jedoch bei kleineren Ansätzen auch im Reaktor vorgelegt und polymerisiert werden, wobei man gegebenenfalls durch Kühlen für eine ausreichend schnelle Abfuhr der Polymerisationswärme sorgen muß.

Als Polymerisationsinitiatoren kommen die bei radikalischen Polymerisationen üblicherweise verwendeten Verbindungen in Betracht, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale liefern, z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dilaurylperoxid, Methyläthylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohecanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxydisulfat, Azoisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure). Die Initiatoren werden üblicherweise in Mengen bis zu 15, vorzugsweise 0,02 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren eingesetzt.

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Auch die Anwendung der bekannten Redoxkatalysatoren, bei denen die reduzierende Komponente im molaren Unterschub angewendet wird, sind geeignet. Bekannte Redoxkatalysatoren sind beispielsweise Salze von Übergangsmetallen wie Eisen-II-sulfat, Kobalt-II-chlorid, Nickel-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid, Mangan-II-acetat, Vanadin-III-acetat. Als Redoxkatalysatoren kommen weiterhin reduzierend wirkende Schwefelverbindungen, wie Sulfite, Bisulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen oder reduzierend wirkende Phosphorverbindungen, in denen Phosphor eine Oxidationszahl von 1 bis 4 hat, wie beispielsweise Natriumhypophosphit, phosphorige Säure und Phosphite in Betracht.

Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu steuern, kann man die Polymerisation gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern durchführen. Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Weiterhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch gebundener Form enthalten, wie SH-Gruppen aufweisende organische Verbindungen wie Thioglykoll-essigsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoethanol, mercaptopropanol, Mercaptohexanol, Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Als Regler können weiterhin Salze des Hydrazins wie Hydraziniumsulfat eingesetzt werden. Die Mengen an Regler, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, betragen 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%.

Die Polymerisation kann erfindungsgemäß auch in Masse durchgeführt werden. Dies ist dadurch möglich, weil die Komplexe aus (a) und (b) mit den wasserlöslichen Monomeren verträglich werden, so daß während der Copolymerisation keine Phasentrennung auftritt.

Sofern man bei der Polymerisation die wasserunlöslichen Monomeren nicht in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und wasserunlöslichen Monomeren der Gruppe (b) in den Reaktor einbringt, kann man die wasserunlöslichen Monomeren (b) in eine wäßrige Lösung von Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen zudosieren und in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Reglern der Polymerisation unterwerfen. Im Reaktionsmedium bilden sich aus den wasserunlöslichen Monomeren (b) und den darin anwesenden Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen Wirt/Gast-Komplexe aus, die die Herstellung einheitlicher Homo- und Copolymerisate gestatten. Die Cyclodextrine können auch mit wasserlöslichen Monomeren Wirt/Gast-Komplexe bilden.

Die Polymerisate liegen gegebenenfalls in Form von Einschlußverbindungen vor bzw. können daraus gewonnen werden. Die Bildung von Einschlußverbindungen aus den Polymeren und den Verbindungen der Komponente (a) ist reversibel. Nach der Polymerisation liegen die Polymerisate meistens separat von den Verbindungen (a) vor. Beispielsweise fallen Copolymerisate aus Acrylsäure mit Gehalten an wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Stearylacrylat oder Polyisobuten von mehr als 20 Gew.-% aus der wäßrigen Reaktionslösung aus. Sofern die Polymerisate nach der Herstellung in Form von Einschlußverbindungen vorliegen, können sie beispielsweise durch Zusatz von z. B. Netzmitteln wie ethoxylierten langkettigen Alkoholen zur Reaktionsmischung aus den Einschlußverbindungen freigesetzt und isoliert werden. Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hydrophob modifizierten Polymerisate können beispielsweise als Verdickungsmittel, z. B. in kosmetischen Cremes oder Lotionen, als Komponente in Lackformulierungen, als Leimungsmittel für die Papierherstellung, als Beschichtungsmasse, als Klebstoff, als Waschmittelzusatz oder als Dispergiermittel für Pigmente eingesetzt werden. Weiterhin können solche Polymere als Gerb-, Nachgerb-, Fettungs- oder Hydrophobiermittel für die Lederherstellung verwendet werden. Hydrophob modifizierte Polymerisate dienen außerdem als polymere Emulgatoren, die eine feine Verteilung eines unpolaren Stoffes in einer polaren Phase stabilisieren. Vernetzte Polyacrylsäuren, die beispielsweise durch Copolymerisieren von Acrylsäure in Gegenwart mindestens eines Komplexes aus Cyclodextrin und einem wasserunlöslichen Vernetzer wie Divinylbenzol erhältlich sind, werden als Superabsorber oder Verdickungsmittel für wäßrige Systeme verwendet.

Beispiele

Herstellung von Komplex I

Herstellung eines Komplexes aus 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (DMCD) und N-Hexylmethacrylamid im Molverhältnis 1 : 1

6,4 g N-Hexylmethacrylamid wurden mit 50,0 g 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (DMCD) in 100 g Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur während 48 h gerührt. Das Lösemittel wurde abdestilliert und das resultierende Produkt getrocknet. Es wurde ein weißes Festprodukt in einer Ausbeute von 96% erhalten.

Komplexe II—IX

Analog zur Herstellung von Komplex I wurden Komplexe von in der Tabelle angegebenen Monomeren mit DMCD im Molverhältnis 1 : 1 hergestellt.

Komplex	Monomer	Ausbeute [%]
II	n-Nonylmethacrylamid	95
III	n-Dodecylmethacrylamid	98
IV	n-Hexylmethacrylamid	96
V	N-Methacroylaminocaprinsäure	94
VI	N-Methacroylaminoundecansäure	95
VII	1-Dodecen	97
VIII	2,2,4-Trimethyl-1-penten	96
IX	2-Ethylhexylvinylether	97

Beispiel 1

Homopolymerisation von Komplex I

60,0 g des Komplexes I aus N-Hexylmethacrylamid/DMCD werden in 200,0 g Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 0,25 g Kaliumpersulfat und 0,10 g Kaliumpyrosulfit ($K_2S_2O_5$) gegeben. Unter Sauerstoffausschluß wurde die Mischung bei 50°C polymerisiert. Nach 24 h wurde das entstandene Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Polymer wurde in einer Ausbeute von 94% erhalten.

Beispiele 2 bis 6

Homopolymerisate der Komplexe II bis VI wurden in Analogie zu Beispiel 1 hergestellt. Die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Beispiel	Komplex	Ausbeute [%]
2	II	90
3	III	92
4	IV	97
5	V	96
6	VI	94

Beispiel 7

Copolymerisation von Komplex I mit Acrylsäure (1 : 1 molar)

60,0 g des Komplexes I aus N-Hexylmethacrylamid/DMCD und 2,8 g Acrylsäure werden in 200,0 g Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 0,25 g Kaliumpersulfat und 0,10 g Kaliumpyrosulfit ($K_2S_2O_5$) gegeben. Unter Sauerstoffausschluß wurde die Mischung bei 50°C polymerisiert. Nach 24 h trennte man das entstandene Polymerisat ab und trocknete es. Das Polymer wurde in einer Ausbeute von 91% erhalten.

Beispiele 8—12

Die Komplexe II, V, VII, VIII und IX wurden in Analogie zu Beispiel 7 mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Monomeren polymerisiert.

Beispiel	Komplex	Monomer A	Monomer B	Ausbeute [%]
8	II	Acrylsäure	—	88
9	V	Acrylsäure	Maleinsäure*	94
10	VII	Acrylsäure	Methacrylsäure*	86
11	VIII	Acrylsäure	—	90
12	IX	Acrylsäure	—	89

* Die Mischung aus A und B wurde 1:1 molar zum Komplex eingesetzt, wobei das molare Verhältnis A:B = 2:1 betrug.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus wasserunlöslichen Monomeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in einem Verdünnungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und die wasserunlöslichen Monomeren in Form von Komplexen aus
 - Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und
 - wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren
 im Molverhältnis (a) : (b) von 1 : 2 bis 10 : 1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Monomeren (b), an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen polymerisiert.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere (b) C₂- bis C₃₀-Alkylester der Acrylsäure, C₁- bis C₃₀-Alkylester der Methacrylsäure, C₂- bis C₃₀- α -Olefine, C₁- bis C₂₀-Alkylvinylether, Styrol, Butadien, Isopren oder deren Mischungen einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere (b) vernetzend wirkende Monomere einsetzt, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere (b) Butylacrylat, Laurylacrylat, Methylmethacrylat, Stearylacrylat, Isobuten, Hexen-1, Diisobuten, Dodecen-1, Octadecen-1, Polyisobuten mit 15 bis 35 Isobuten-Einheiten, Styrol, Methylvinylether, Ethylvinylether, Octadecylvinylether oder deren Mischungen einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als vernetzend wirkende Monomere Divinylbenzol, Diallylphthalat, Allylvinylether und/oder Diallylfumarat einsetzt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Monomere monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, N-Vinylformamid, Dialkylaminoethyl(meth)acrylate, Alkali- oder Ammoniumsalze der genannten Säuregruppen enthaltenden Monomeren oder Mischungen der Monomeren untereinander einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Monomere Acrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure oder die Alkalisalze der genannten Monomeren einsetzt.

- Leerseite -